

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Title of the Prior Art

Japanese Published Patent Application No. Hei.5-72172

Date of Publication: March 23, 1993

Concise Statement of Relevancy

Translation of column 3, lines 9-11

As the insulating electrode supporting substrate 1, for example, a polyimide film having  $50 \times 50$ mm and thickness  $100\mu$  is used.

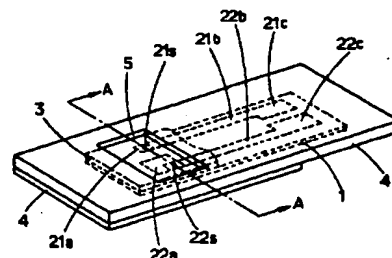
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**(54) ENZYME ELECTRODE**

(11) 5-72171 (A) (43) 23.3.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-233184 (22) 12.9.1991  
 (71) OMRON CORP (72) KOICHI TAKIZAWA(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> G01N27/327, G01N27/28

**PURPOSE:** To provide an enzyme electrode of which the exclusive manufacturing device is dispensable, dispersion of electrode characteristic is little, responsive speed is high, measuring accuracy is high, and the price is cheap.

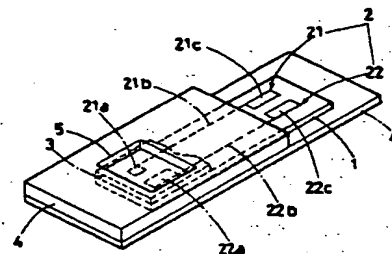
**CONSTITUTION:** The sensitive part 21a of a working electrode 21 is formed on the upper face of an insulating electrode supporting base plate 1, and the lead part 21b of the working electrode 21 is formed on the other face. The sensitive part 21a and the lead part 21b are connected to each other via a through hole 21s, and an immobilized enzyme membrane 3 is formed on the working electrode 21 and a reference electrode 22.

**(54) ENZYME ELECTRODE**

(11) 5-72172 (A) (43) 23.3.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-238177 (22) 18.9.1991  
 (71) OMRON CORP (72) SATOSHI NAKAJIMA(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> G01N27/327, G01N27/28

**PURPOSE:** To provide an enzyme electrode of which formation of a sensitive part does not require use of photolithography technique, an exclusive manufacturing device is dispensable, dispersion of electrode output is little, responsive speed is high, measuring accuracy is high, and the price is cheap.

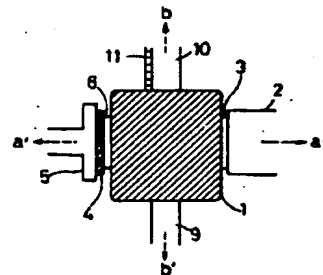
**CONSTITUTION:** The enzyme electrode is constituted of an insulating electrode supporting base plate 1, a bed electrode 2 consisting of a working electrode 21 and a reference electrode 22 membrane-likely formed on the insulating electrode supporting base plate 1, and an immobilized enzyme membrane 3 formed on the insulating electrode supporting base plate 1 containing the bed electrode 2. At least the pattern width of the lead part 21b of the working electrode 21 is set smaller than the pattern width of the sensitive part 21a.

**(54) IMMUNITY MEASURING DEVICE**

(11) 5-72173 (A) (43) 23.3.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-263095 (22) 14.9.1991  
 (71) KANEBO LTD (72) HIROSHI NAKAYAMA(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup> G01N27/327, A61B10/00, C12M1/34, G01N33/50, G01N33/543

**PURPOSE:** To improve accuracy of a sample quantity measurement by pressing an inactive support from the outside against the hollow hole part provided on the wall of a vessel in which flow passages to introduce and discharge various sorts of solution, a stirring means, and a detecting electrode are provided, at measuring the sample quantity to be detected.

**CONSTITUTION:** A sample is caught and marked by an inactive support to which a first antibody or antigen to combine with the sample in sample solution by immunity reaction is immobilized, and by an enzyme-marked second antibody or antigen, next, enzyme activity of the inactive support, and an enzyme reacted quantity is detected by using an electrode so as to measure the sample quantity in the sample, solution. This vessel 1 is provided with a polar type acid electrode 2, mounted thereon and an antibody fixing silk fibroin membrane 4 is pressingly mounted on the circular hollow hole part on the opposite face by means of a supporting plate 5. The sample solution and marked antibody solution are mixed at a fixed ratio, held in a pouring part for a fixed time, then fed to the vessel 1 through an introducing pipe 9, but prior to it bubbles in the vessel are removed and surplus solution is drained through pipings 10, 11. Measuring operation is automatically performed in a short time.







## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05072172 A**(43) Date of publication of application: **23 . 03 . 93**

(51) Int. Cl.

**G01N 27/327****G01N 27/28**(21) Application number: **03238177**(22) Date of filing: **18 . 09 . 91**

(71) Applicant:

**OMRON CORP**

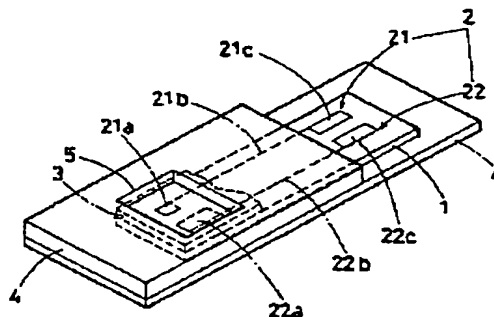
(72) Inventor:

**NAKAJIMA SATOSHI****ARAI MASATO****ENDO HIDEKI****TAKIZAWA KOICHI**(54) **ENZYME ELECTRODE**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide an enzyme electrode of which formation of a sensitive part does not require use of photolithography technique, an exclusive manufacturing device is dispensable, dispersion of electrode output is little, responsive speed is high, measuring accuracy is high, and the price is cheap.

**CONSTITUTION:** The enzyme electrode is constituted of an insulating electrode supporting base plate 1, a bed electrode 2 consisting of a working electrode 21 and a reference electrode 22 membrane-likely formed on the insulating electrode supporting base plate 1, and an immobilized enzyme membrane 3 formed on the insulating electrode supporting base plate 1 containing the bed electrode 2. At least the pattern width of the lead part 21b of the working electrode 21 is set smaller than the pattern width of the sensitive part 21a.



COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-72172

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/327

27/28

3 3 1 Z

7235-2J

7235-2J

7235-2J

G 0 1 N 27/ 30

3 5 3 B

3 5 3 J

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-238177

(22)出願日 平成3年(1991)9月18日

(71)出願人 000002945

オムロン株式会社

京都府京都市右京区花園土堂町10番地

(72)発明者 中嶋 聡

京都市下京区中堂寺南町17番地 サイエ

スセンタービル 株式会社オムロンライフ

サイエンス研究所内

(72)発明者 荒井 真人

京都市下京区中堂寺南町17番地 サイエ

スセンタービル 株式会社オムロンライフ

サイエンス研究所内

(74)代理人 弁理士 中村 茂信

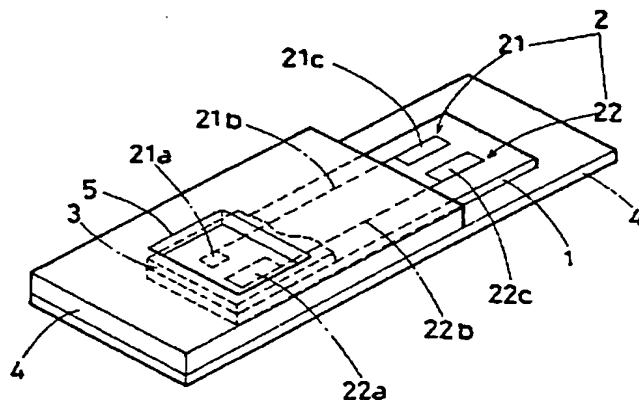
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酵素電極

(57)【要約】

【目的】 感応部の形成にフォトリソグラフィ技術を使用せず、専用の製造装置が不要であり、電極出力のバラツキが少なく、応答速度が速く、且つ測定精度の高い安価な酵素電極を提供することを目的とする。

【構成】 絶縁性電極支持基板1と、この絶縁性電極支持基板1上に膜状に形成された作用電極21及び参照電極22とから成る下地電極2と、この下地電極2を含む絶縁性電極支持基板1上に形成された固定化酵素膜3とから成る酵素電極において、少なくとも作用電極2のリード部21bパターン幅を感応部21aパターン幅より小さく設定したことを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁性電極支持基板と、この絶縁性電極支持基板上に膜状に形成された作用電極及び参照電極とから成る下地電極と、この下地電極を含む絶縁性電極支持基板上に形成された固定化酵素膜とから成る酵素電極において、

少なくとも作用電極のリード部パターン幅を感応部パターン幅より小さく設定したことを特徴とする酵素電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、酵素電極に関し、フォトリソグラフィ技術を使用せずに下地電極の感応部を形成し得る酵素電極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】図11は、従来の酵素電極を示す斜視図である。このプレーナ型酵素電極は、絶縁性電極支持基板1と、この絶縁性電極支持基板1上に形成された下地電極2と、この下地電極2を含む絶縁性支持基板1上に形成される絶縁性保護膜（感光性樹脂）6と、この絶縁性保護膜6上に形成される固定化酵素膜3とから成る。上記下地電極2は、リード部21bを介して一端を接続部21cとし、他端を感応部21aとする作用電極21と、この作用電極21に対し平行状に配備される参照電極22とから成る。また、前記固定化酵素膜3は、図12で示すように、電極2側の第一の高分子膜31と、中間層である固定化酵素層32と、表面側の第二の高分子膜33の三層で構成されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記、従来のプレーナ型酵素電極は、絶縁性電極支持基板1と固定化酵素膜（第一の高分子膜）3との間に、絶縁性保護膜6が介在させてある。この絶縁性保護膜6は、電極支持基板1上に感光性樹脂を塗布し、フォトマスクをかけて露光し、現像、リンスすることにより電極支持基板1の接続部21c、22c及び作用電極21の感応部21aと参照電極22の感応部22aを除いて形成される。

【0004】ところで、図10は、作用電極21の感応部21aと参照電極22の感応部22aの面積比の応答速度に対する影響を示す説明図である。図示例では、作用電極の感応部21aを「1」としたときの参照電極の感応部22aの面積比を横軸にとり、応答速度を縦軸にとっている。この説明図より、作用電極の感応部21aと参照電極の感応部22aの面積比が、1:1の時は応答速度が約40秒と遅く、作用電極の感応部21aの面積が「1」に対し参照電極の感応部22aの面積が

「2」以上である時、応答速度が約20秒と速いことが明らかとなっている。したがって、迅速な応答速度を得るためには、作用電極感応部の面積に対し参照電極感応部の面積比を「2」以上とする必要がある。そこで、従来の酵素電極では、微細な感応部を定めるのに最適とさ

れるフォトリソグラフィ技術を採用している。

【0005】ところが、このフォトリソグラフィ技術を用いる場合は、工程が非常に煩雑で時間を要する。更に、専用の製造装置が必要となる許かりでなく、フォトリソグラフィ工程が歩留り劣化の一因をなし、コストダウンの妨げとなる。また、従来の作用電極では、リード部と感応部との幅が同一に設定してある（単位長さ当たりのパターン幅が同一に設定してある）。従って、仮に作用電極感応部を形成する際（感応部設定時）に僅かな差異が生じた場合、露出するリード部により電極出力に大きな影響を与えることとなる。また、リンスの不徹底による作用電極感応部面への各種物質付着により、電極出力の低下や電極間の特性のバラツキを増大させ、測定精度に悪影響を及ぼす等の不利があった。

【0006】この発明では、以上のような課題を解消させ、感応部の形成にフォトリソグラフィ技術を使用せず、専用の製造装置が不要であり、電極出力のバラツキが少なく、応答速度が速く、且つ測定精度の高い安価な酵素電極を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段及び作用】この目的を達成させるために、この発明の酵素電極では、次のような構成としている。酵素電極は、絶縁性電極支持基板と、この絶縁性電極支持基板上に形成された作用電極及び参照電極とから成る下地電極と、この下地電極を含む絶縁性電極支持基板上に形成された固定化酵素膜とから成る酵素電極において、少なくとも作用電極のリード部パターン幅を感応部パターン幅より小さく設定したことを特徴としている。

【0008】このような構成を有する酵素電極では、絶縁性電極支持基板上に形成した下地電極（作用電極及び参照電極）上に、直接、固定化酵素膜を形成している。また、少なくとも作用電極（リード部の一端に接続部、他端に感応部をもつ）は、リード部のパターン幅を感応部のパターン幅より極端に小さく設定している。従って、作用電極感応部の形成において、感応部面積（感応部設定時における感応部対応窓孔面積）に誤差が生じたとしても、露出するリード部の面積が極めて小さく、電極出力に大きな影響を与えることが防止できる。これにより、従来のように感応部の形成に時間がかかり作業が煩瑣で、専用の装置を必要とするフォトリソグラフィ技術を使用する必要がない。従って、作用電極感応部面への各種物質の付着がない。また、作用電極の感応部の面積に対し、参照電極の感応部の面積比率を予め2倍以上にパターンニングしておくことで、極めて迅速な応答速度を得ることができる。

## 【0009】

【実施例】図1は、この発明に係る酵素電極の具体的な一実施例を示す斜視図である。

【0010】実施例の酵素電極は、血液中のグルコース

濃度測定用のもので、絶縁性電極支持基板1と、この電極支持基板1上に形成された下地電極2と、絶縁性支持基板1上に対し、下地電極2の接続部を除いて直接一体に被覆形成された固定化酵素膜3とから成る。この酵素電極は、下地電極2の感応部21a、22aを露出させる窓孔5を備えた、且つ接続部21c、22cを露出させる長さの保持部材4に収納される。

【0011】図3乃至図5は、実施例酵素電極の製造工程を示す説明図である。絶縁性電極支持基板1は、例えば50×50mm、厚さ100μmのポリイミドフィルムが用いられる。このプラスチックフィルム等の絶縁性電極支持基板1上に、作用電極21と参照電極22が形成され、作用電極21と参照電極22とで一对の下地電極2が構成され、この下地電極2が多数絶縁性支持基板1上に形成される。この下地電極2は、スパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング等の手段を用いて、白金を帯状に膜形成する。実施例では、下地電極2は2mm×20mm、厚さ1500Åの膜形成が行われている。この下地電極2の電極材料としては、白金に限定されず、且つ形成手段もメッキや箔の粘着等で実施しても良い。更に、電極支持基板1上には、接続部21c、22cを除いて酵素膜3が形成される。この酵素膜3は、図5で示すように、電極2側の第一の高分子膜31と、中間層である固定化酵素層32と、表面側の第二の高分子膜33を積層した三層構造とされる。実施例では、第一の高分子膜31及び第二の高分子膜33は、ナフィオンを採用している。ナフィオン(Nafion)は、アメリカ・デュポン車の商品名で、陽イオン交換性の高分子、Polyperfluorosulfuric acidである。このナフィオンは、5%溶液(溶媒は低級アルコール)が市販されており、膜形成が容易である。本実施例では、ディップコーティングにより膜形成している。この際、図4のように、電極支持基板1を半分に切断してディップコーティングする。また、酵素膜32は酵素液よりディップコーティングして膜形成される。酵素液は、0.1モルのリン酸緩衝液(pH7.0)に、酵素グルコースオキシダーゼ(GOD)10%、牛血清アルブミン7.5%及びグルタルアルデヒド0.5%の濃度になるように調整して実施される。酵素膜3装着後、一個の酵素電極に切り取って使用する(図1参照)。

【0012】図6乃至図9は、作用電極21と参照電極22のパターン例を示している。図6に示す電極パターン例では、図1と同様に、作用電極21及び参照電極22が共に、一本の細いリード部(リード線状)21b、22bを介して、それぞれ感応部21a、22aと接続部21c、22cを導通させている。そして、参照電極22の感応部22a面積を、作用電極21の感応部21a面積の2倍に設定してある。図7に示す電極パターン例は、作用電極21のリード部21bを一本のリード線

状とし、感応部21aと接続部21cを導通させ、参照電極22については、感応部22aとリード22b、リード部22bと接続部22cの境においてパターン幅の変化がない例を示している。参照電極22の場合は、リード部22bと感応部22aとのパターン幅に差異がなくとも殆ど精度に影響を与えないため、これで充分であることによる。また、図8に示す電極パターン例では、作用電極21のリード部21bを感応部21aに接続する部分を幅狭に設定し、感応部21aと接続部21cとを導通している。参照電極については、感応部22aとリード部22b、リード部22bと接続部22cの境においてパターン幅の変化のない例を示している。更に、図9の電極パターン例は、作用電極21については、二本の細いリード部(リード線状)21b、21bで感応部21aと接続部21cを導通させ、参照電極については感応部22aとリード部22b、リード部22bと接続部22cとの境においてパターン幅の変化のない例を示している。図7乃至図9の例は、いずれも参照電極22の感応部22aが、作用電極21の感応部21aの面積の二倍以上となるように設定してある。

【0013】この酵素電極は、図1及び図2で示すように、各感応部21a、22aが露出した状態で保持部材4に封入される。

【0014】このような構成を有する酵素電極では、絶縁性電極支持基板1上に形成した下地電極(作用電極21及び参照電極22)2上に、直接、固定化酵素膜3を形成している。従って、作用電極の感応部21a面と酵素膜3がより密着し迅速な応答速度が得られる。また、少なくとも作用電極21は、リード部21bのパターン幅を感応部21aのパターン幅より極端に小さく設定している。従って、作用電極感応部21aの形成において、感応部21aに対応する開口部面積(保持部材4の開口窓孔5面積)に誤差が生じたとしても、露出するリード部21bの面積が極めて小さく、電極出力に大きな影響を与えることを防止できる。これにより、従来のように感応部21aの形成に時間がかかり作業が煩瑣で、専用の装置を必要とするフォトリソグラフィ技術を使用する必要がない。従って、作用電極感応部21a面への各種物質の付着がない。また、作用電極21の感応部21aの面積に対し、参照電極22の感応部22aの面積比率を予め2倍以上にパターンニングしておくことで、極めて迅速な応答速度を得ることができる。

【0015】

【発明の効果】この発明では、以上のように、絶縁性電極支持基板上に形成される膜状の下地電極の少なくとも作用電極のリード部幅を感応部の幅よりも小さく設定し、この下地電極の上面に接続部を除いて直接固定化酵素膜を形成することとしたから、フォトリソグラフィ工程が省略でき、製造時間の短縮は勿論、専用の製造装置が不要であり、大幅なコストダウンを実現できる。ま

た、作用電極感応部面への各種物質の付着がなく、電極出力の低下や電極間の特性のバラツキがなくなり、測定精度を向上させ得る。更に、作用電極感応部面と酵素層がより密着するため、迅速な応答速度が得られる。また、作用電極のリード部幅は感応部幅に比較して小さいため、仮に保持部材の開口部にリード部が露出しても、電極出力に対するリード部の与える影響は非常に小さく無視できる。しかも、作用電極の感応部の面積に対し参照電極の面積比率を二倍以上としたから、極めて迅速な応答速度を得られる許かりでなく、この面積比を得るために複数の参照電極を採用しても良く、適用範囲の広い測定系が設定できる等、発明目的を達成した優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例酵素電極を示す斜視図である。

【図2】実施例酵素電極を示す断面図である。

【図3】実施例酵素電極の製造工程を示す説明図である。

【図4】実施例酵素電極の製造工程を示す説明図である。

【図5】実施例酵素電極の製造工程を示す断面図である。

る。

【図6】実施例酵素電極の下地電極のパターン例を示す説明図である。

【図7】実施例酵素電極の下地電極の他のパターン例を示す説明図である。

【図8】実施例酵素電極の下地電極の更に他のパターン例を示す説明図である。

【図9】実施例酵素電極の下地電極のパターン例を示す説明図である。

10 【図10】感応部の面積比による応答速度に対する影響を示す説明図である。

【図11】従来の酵素電極を示す斜視図である。

【図12】従来の酵素電極を示す断面図である。

【符号の説明】

1 絶縁性電極支持基板

2 下地電極

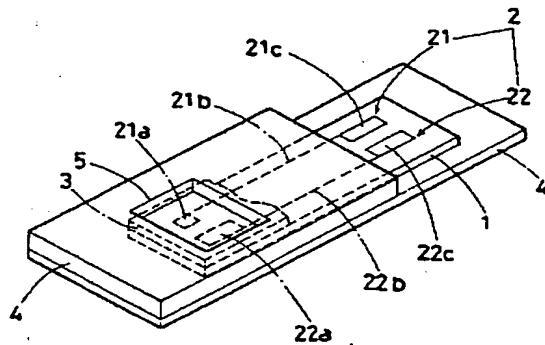
3 固定化酵素膜

21 作用電極

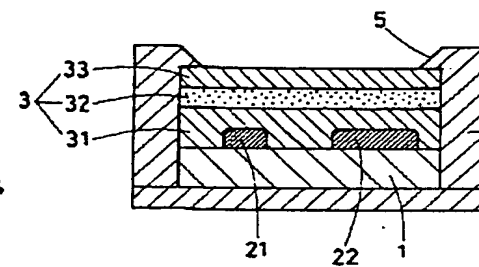
21 a 感応部

20 21 b リード部

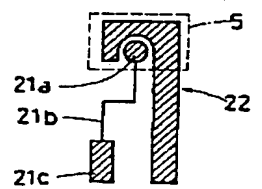
【図1】



【図2】

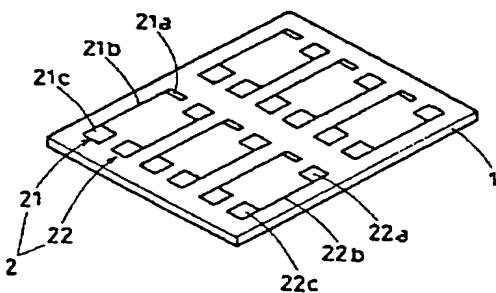


【図7】

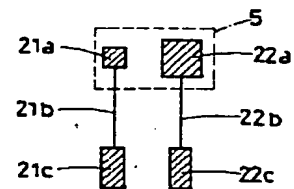
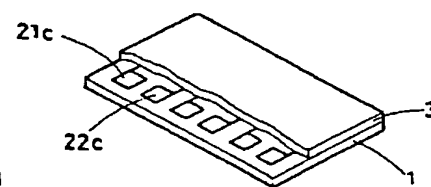


【図6】

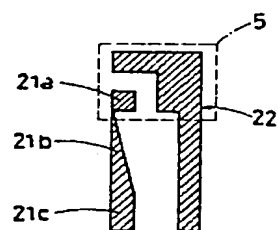
【図3】



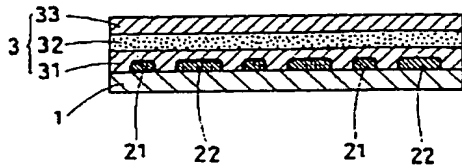
【図4】



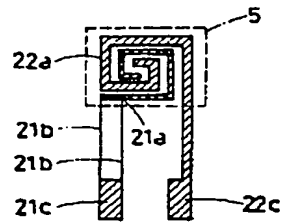
【図8】



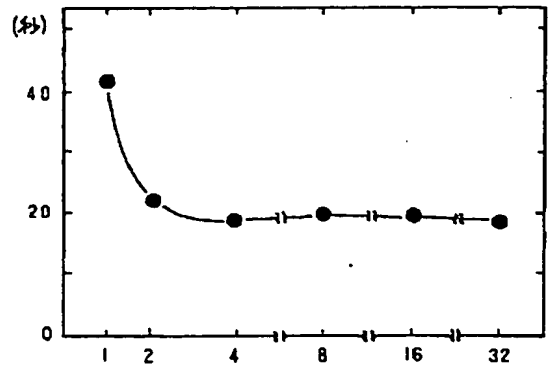
【図5】



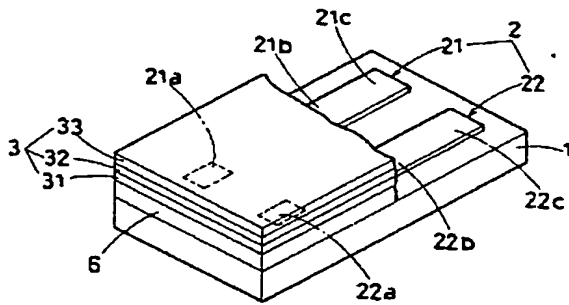
【図9】



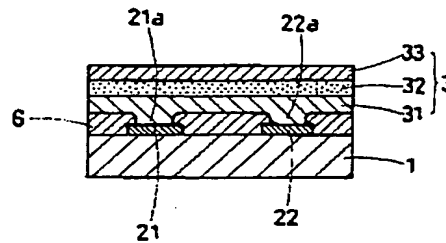
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 英樹

京都市下京区中堂寺南町17番地 サイエンスセンタービル 株式会社オムロンライフサイエンス研究所内

(72)発明者 滝沢 耕一

京都市下京区中堂寺南町17番地 サイエンスセンタービル 株式会社オムロンライフサイエンス研究所内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**